

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004168

International filing date: 03 March 2005 (03.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-068009
Filing date: 10 March 2004 (10.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 1 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 6 8 0 0 9

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 6 8 0 0 9
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 松下電工株式会社
住友化学株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 03P03088
【提出日】 平成16年 3月10日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B29K 67/00
H05K 1/03

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 松下電工株式会社内
【氏名】 池川 直人

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 番 住友化学工業株式会社内
【氏名】 岡本 敏

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 番 住友化学工業株式会社内
【氏名】 片桐 史朗

【特許出願人】
【識別番号】 000005832
【氏名又は名称】 松下電工株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100087767
【弁理士】
【氏名又は名称】 西川 恵清
【電話番号】 06-6345-7777

【選任した代理人】
【識別番号】 100085604
【弁理士】
【氏名又は名称】 森 厚夫

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 053420
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9004844

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

液晶性ポリエステルとエポキシ基含有エチレン共重合体を含有する樹脂組成物を成形して作製された後、液晶性ポリエステルの流動開始温度よりも低い温度で熱処理が施されていることを特徴とする成形体。

【請求項 2】

樹脂組成物は、液晶性ポリエステル 100 質量部にエポキシ基含有エチレン共重合体が 10～25 質量部配合されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の成形体。

【請求項 3】

エポキシ基含有エチレン共重合体は、分子中にエチレン単位を 80～95 質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位と不飽和グリシジルーテル単位の少なくとも一方を 5～15 質量%含むものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の成形体。

【請求項 4】

液晶性ポリエステルは、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸に由来する繰返し構造単位 30～80 mol%、芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位 35～10 mol%、および芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位 35～10 mol% から実質的になることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の成形体。

【請求項 5】

熱処理は、液晶性ポリエステルの流動開始温度よりも 20～120℃低い温度で行なわれることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の成形体。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の成形品の表面に、回路が形成されていることを特徴とする成形回路基板。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 成形体及び成形回路基板

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶性ポリエステル系の成形体及び成形回路基板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

液晶性ポリエステルは、耐熱性や耐薬品性、低線膨張率、難燃性、機械的強度、弾性率などに優れ、さらには電気的特性にも優れているため、電子部品や機械部品等の広い分野で利用されている。特にエレクトロニクス分野で関連の深いんだ耐熱性については、液晶性ポリエステルはプラスチックの中で最高の部類に位置する。

【0003】

液晶性ポリエステルの特徴は、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートとは異なって、熔融状態でも分子の配向がみられ、配向した分子の絡み合いが少なく、わずかなせん断を受けるだけで一方向に配向して、液状でも結晶性を示すいわゆる液晶性を示すところにある。そして温度を下げてても熔融状態における分子の配向がそのまま固定され、これによって例えば薄肉流動性などの成形加工性、強度や弾性率などの力学的特性、寸法安定性、耐熱性などの種々の優れた特性が発現されるものである。また成形加工性に優れることも相俟って、液晶性ポリエステルの成形して得られる成形体はMIDなどの立体回路基板として用いることも行なわれている。

【0004】

しかし、液晶性ポリエステルは耐熱性や耐薬品性に優れていることからわかるように、分子鎖が極めて剛直で直線状であり、化学的に極めて不活性であるため、プラズマ処理等による表面改質がなされ難い。そのため、液晶性ポリエステルの成形して得た成形体にプラズマ処理を施した後、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的蒸着法（PVD法）で成形体の表面に金属層を形成する場合、0.2～0.25N/mm程度の低い密着強度しか得られず、実用に供することはできないものであった。

【0005】

そこで、液晶性ポリエステルの成形して作製した成形体に金属層を被覆する場合、金属層との密着性を高く得るために、成形体の表面を化学的にあるいは物理的に粗面化することが行なわれている。例えば、特許文献1には、液晶性ポリエステルの成形して得た成形体をエッチング処理した後、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着のいずれかの方法で表面金属被覆処理するようにした技術が開示されている。また特許文献2には、液晶性ポリエステルの成形して得た成形体を、真空槽内で表面温度60℃以上となるように加熱しながらスパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着のいずれかの方法で表面金属被覆処理するようにした技術が開示されている。

【特許文献1】 特公平7-24328号公報

【特許文献2】 特許第2714440号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前者の特許文献1のものは、エッチング処理を行なうことによって成形体の表面を粗面化し、粗面の凹凸への金属層の機械的投錨効果に基づいて密着力を得ようとするものである。しかし、成形体の表面に回路を設けて回路基板として使用する場合、このように成形体の表面を粗化すると、成形体の表面に形成する回路の精密細線化が困難になり、回路のライン幅0.25mm、隣り合う回路間のスペース幅0.25mm程度が限界になって、例えばライン幅0.03mm、スペース幅0.03mmのようなファインパターンの回路を形成することはできないという問題があった。

【0007】

また後者の特許文献2のものでは、成形体を表面温度60℃以上に加熱しながら表面金

属被覆処理を行なっても、成形体と金属層との間には化学的結合が存在しないので、金属層の高い密着性を得ることは困難であり、特に熱負荷を受けた後の密着性に問題を有するものであった。

【０００８】

さらに、液晶性ポリエステルの誘電正接（ $\tan \delta$ ）はエンジニアリングプラスチックやスーパーエンジニアリングプラスチックのなかでは比較的低いものの、高周波特性を要求される分野で用いる成形体の材料としては、満足することができるものではないという問題も有するものであった。

【０００９】

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、誘電正接が低く、しかも表面に金属層を形成するにあたって密着性に優れた成形体を提供することを目的とするものであり、また、誘電正接が低く高周波特性に優れ、しかも表面の粗面化を行なう必要なく回路密着性に優れた成形回路基板を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明の請求項１に係る成形体は、液晶性ポリエステルとエポキシ基含有エチレン共重合体を含む樹脂組成物を成形して作製されているものであり、液晶性ポリエステルの流動開始温度よりも低い温度で熱処理が施されていることを特徴とするものである。

【００１１】

この発明によれば、熱処理によって成形体の誘電正接を低下させることができ、高周波特性等を要求される分野に好適に使用できる成形体を提供することができるものであり、しかも液晶性ポリエステルに配合したエポキシ基含有エチレン共重合体によって、成形体の表層の靱性が向上し、成形体の表面に金属層を形成するにあたって、金属層との密着性を向上することができるものである。

【００１２】

また請求項２の発明は、請求項１において、樹脂組成物は、液晶性ポリエステル１００質量部にエポキシ基含有エチレン共重合体が１０～２５質量部配合されたものであることを特徴とする。

【００１３】

この発明によれば、金属箔との密着性を向上する効果と、誘電正接を低下させる効果の両方を有効に得ることができるものである。

【００１４】

また請求項３の発明は、請求項１又は２において、エポキシ基含有エチレン共重合体は、分子中にエチレン単位を８０～９５質量％、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位と不飽和グリシジルーテル単位の少なくとも一方を５～１５質量％含むものであることを特徴とする。

【００１５】

この発明によれば、エポキシ基含有エチレン共重合体の配合による耐熱性低下を防ぐことができるものである。

【００１６】

また請求項４の発明は、請求項１乃至３のいずれかにおいて、液晶性ポリエステルは、２－ヒドロキシー－６－ナフトエ酸に由来する繰返し構造単位３０～８０ｍｏｌ％、芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位３５～１０ｍｏｌ％、および芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位３５～１０ｍｏｌ％から実質的になることを特徴とする。

【００１７】

この発明によれば、誘電正接を低下させる効果をより高く得ることができるものである。

【００１８】

また請求項５の発明は、請求項１乃至４のいずれかにおいて、熱処理は、液晶性ポリエステルの流動開始温度よりも２０～１２０℃低い温度で行なわれることを特徴とする。

【0019】

この発明によれば、熱処理を行なうことによる誘電正接を低下させる効果と、金属層との密着性を向上する効果を、より有効に得ることができるものである。

【0020】

本発明の請求項6に係る成形回路基板は、請求項1乃至5のいずれかに記載の成形品の表面に、回路が形成されていることを特徴とするものである。

【0021】

この発明によれば、低い誘電正接を有して高周波特性等に優れ、しかも表面の粗面化を行なう必要なく、回路密着性に優れた成形回路板を得ることができるものである。

【発明の効果】

【0022】

本発明に係る成形体は、熱処理によって低い誘電正接を有し、高周波特性等を要求される分野に好適に使用できるものであり、しかも液晶性ポリエステルに配合したエポキシ基含有エチレン共重合体によって、表層の靱性が向上し、表面に金属層を形成するにあたって、金属層との密着性を向上することができるものである。

【0023】

また本発明に係る成形回路基板は、誘電正接が低い成形体からなるので、優れた高周波特性等を有するものであり、しかも金属層との密着性に優れた成形体からなるので、表面の粗面化を行なう必要なく、優れた回路密着性を有するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

【0025】

本発明において液晶性ポリエステルとしては、特に限定されるものではないが、光学的異方性を有する溶融相を形成する芳香族骨格からなるものであり、芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれる少なくとも一つのフェノール性水酸基を脂肪酸無水物でアシル化したアシル化物と、芳香族ジカルボン酸と芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれる少なくとも一つとを、エステル交換して縮重合することによって得られたものが好ましい。

【0026】

ここで、上記の芳香族ジオールとしては、例えば、4，4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、レゾルシン、メチルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、アセトキシヒドロキノン、ニトロヒドロキノン、1，4-ジヒドロキシナフタレン、1，5-ジヒドロキシナフタレン、1，6-ジヒドロキシナフタレン、2，6-ジヒドロキシナフタレン、2，7-ジヒドロキシナフタレン、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2，2-ビス（4-ヒドロキシ-3，5-ジメチルフェニル）プロパン、2，2-ビス（4-ヒドロキシ-3，5-ジクロロフェニル）プロパン、2，2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、2，2-ビス（4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシ-3，5-ジメチルフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシ-3，5-ジクロロフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシ-3，5-ジプロモフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル）メタン、1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ケトン、ビス（4-ヒドロキシ-3，5-ジメチルフェニル）ケトン、ビス（4-ヒドロキシ-3，5-ジクロロフェニル）ケトン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン等を挙げることができる。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせるようによってもよい。そしてこれらの中でも、4，4'-ジヒドロキシビフェニル（後記で（C1）と略記）、ヒドロキノン（後記で（C2）と略記）、レゾルシン（後記で（C3）と略記）、2，6-ジヒドロキシナフタレン（後記で（C4）と略記）、2，2

ービス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（後記で（Ｃ５）と略記）、ビスー（４－ヒドロキシフェニル）スルホン（後記で（Ｃ６）と略記）が、入手の容易性のうえから好ましい。

【００２７】

また上記の芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、パラヒドロキシ安息香酸、メタヒドロキシ安息香酸、２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸、１－ヒドロキシ－４－ナフトエ酸、４－ヒドロキシ－４’－カルボキシジフェニルエーテル、２，６－ジクロロ－パラヒドロキシ安息香酸、２－クロロ－パラヒドロキシ安息香酸、２，６－ジフルオロ－パラヒドロキシ安息香酸、４－ヒドロキシ－４’－ビフェニルカルボン酸等を挙げることができる。これらは１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて用いるようにしてもよい。そしてこれらの中でも、パラヒドロキシ安息香酸（後記に（Ａ１）と略記）、２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸（後記に（Ａ２）と略記）が入手の容易性のうえから好ましい。

【００２８】

さらに上記の芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸、ジフェニルエーテル－４，４’－ジカルボン酸、ジフェニルスルホン－４，４’－ジカルボン酸、ジフェニルケトン－４，４’－ジカルボン酸、２，２’－ジフェニルプロパン－４，４’－ジカルボン酸等を挙げることができる。これらは１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて用いるようにしてもよい。そしてこれらの中でも、テレフタル酸（後記に（Ｂ１）と略記）、イソフタル酸（後記に（Ｂ２）と略記）、２，６－ナフタレンジカルボン酸（後記に（Ｂ３）と略記）が入手の容易性のうえから好ましい。

【００２９】

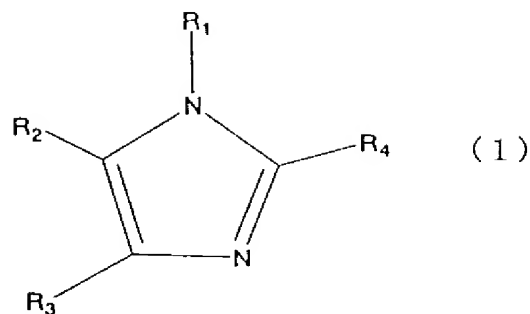
また、芳香族ジオールや芳香族ヒドロキシカルボン酸のフェノール性水酸基と反応してアシル化する脂肪酸無水物としては、特に限定されるものではないが、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、無水吉草酸、無水ピバル酸、無水２エチルヘキサン酸、無水モノクロル酢酸、無水ジクロル酢酸、無水トリクロル酢酸、無水モノブロモ酢酸、無水ジブロモ酢酸、無水トリブロモ酢酸、無水モノフルオロ酢酸、無水ジフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水β－ブロモプロピオン酸等を用いることができる。これらは１種を単独で使用してもよく、２種以上を混合して用いても良い。これらのなかでも、価格と取り扱い性の点で、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸が好ましく、より好ましくは、無水酢酸である。

【００３０】

上記のように芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれる少なくとも一つのフェノール性水酸基を脂肪酸無水物でアシル化したアシル化物と、芳香族ジカルボン酸と芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれる少なくとも一つとを、エステル交換して縮重合させるにあたって、この反応を式（１）で表されるイミダゾール化合物の存在下で行なわせるようにするのが好ましい。イミダゾール化合物の存在下で反応させて得られる液晶性ポリエステルは、金属との密着性がより向上するものである。

【００３１】

【化1】



【0032】

(式(1)中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、水素原子又は、炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、炭素数1～4のシアノアルキル基、炭素数1～4のシアノアルコキシ基、カルボキシ基、アミノ基、炭素数1～4のアミノアルキル基、炭素数1～4のアミノアルコキシ基、フェニル基、ベンジル基、フェニルプロピル基、フォルミル基から選ばれる基を示す)

この式(1)で表されるイミダゾール化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1,4-ジメチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、1-メチル-2-エチルイミダゾール、1-メチル-4-エチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1-エチル-4-メチルイミダゾール、1-エチル-2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、4-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-アミノエチル-2-メチルイミダゾール等を挙げることができる。

【0033】

式(1)で表されるイミダゾール化合物として特に好ましいのは、式(1)中の R_1 が炭素数1～4のアルキル基、 $R_2 \sim R_4$ が水素原子であるイミダゾール化合物である。さらに入手の容易性の点で、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールが最も好ましい。

【0034】

そして上記のように芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれる少なくとも一つのフェノール性水酸基を脂肪酸無水物でアシル化したアシル化物と、芳香族ジカルボン酸と芳香族ヒドロキシカルボン酸から選ばれる一つとを、エステル交換して縮重合させるにあたって、前者と後者の仕込み量は、前者の芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸のフェノール性水酸基の量が、後者の芳香族ジカルボン酸と芳香族ヒドロキシカルボン酸のカルボキシ基に対する水酸基の当量数で0.8～1.2となるように設定するのが好ましい。またエステル交換の反応は、130～400℃の範囲で、0.1～50℃/分の割合で昇温しながら行なわせることが好ましく、150～350℃の範囲で、0.3～5℃/分の割合で昇温しながら行なわせることがより好ましい。この反応は、例えば回分装置、連続装置等を用いて行うことができる。

【0035】

ここで、上記の芳香族ジオールや芳香族ヒドロキシカルボン酸のアシル化物としては、反応器内でフェノール性水酸基を脂肪酸無水物でアシル化することによって調製したものをを用いるか、フェノール性水酸基が既にアシル化されたアシル化物、すなわち脂肪酸とのエステルを用いることができる。芳香族ジオールや芳香族ヒドロキシカルボン酸に対する

脂肪酸無水物の仕込み量は、フェノール性水酸基に対する当量数で、1.0～1.2倍となる量が好ましく、さらに好ましくは1.05～1.1倍である。脂肪酸無水物の量が、フェノール性水酸基に対する当量数で1.0倍未満の場合には、アシル化時の平衡が脂肪酸無水物側にずれて液晶性ポリエステルへの重合時に原料が昇華し、反応系が閉塞し易くなる。逆に1.2倍を超える場合には、得られる液晶性ポリエステルの着色が著しくなるので好ましくない。アシル化反応させる際の反応条件は、130～180℃の温度で30分～20時間に設定するのが好ましく、140～160℃の温度で1～5時間に設定するのがより好ましい。この反応は、例えば回分装置、連続装置等を用いて行うことができる。

【0036】

また上記のようにアシル化された脂肪酸とのエステルとカルボン酸とをエステル交換反応させる際に、平衡をずらしてエステル交換反応を促進するために、副生する脂肪酸と未反応の脂肪酸無水物は蒸発させて系外へ留去するのが好ましい。このとき留出する脂肪酸の一部を還流させて反応器に戻すことによって、脂肪酸と同伴して蒸発または昇華する原料成分を凝縮または逆昇華し、脂肪酸に溶解させて反応器に戻すようにすることができる。

【0037】

また、エステル交換反応に際して添加する式(1)のイミダゾール化合物の添加量は、原料仕込みに用いる上記の芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸の合計100質量部に対して、0.005～1質量部、特に、色調、生産性の点から0.05～0.5質量部の割合となるように設定することが好ましい。添加量が0.005質量部未満では、イミダゾール化合物を添加して反応させることによる金属との密着性向上の効果を十分に得ることができず、逆に1質量部を超えると反応の制御が困難になるので好ましくない。このイミダゾール化合物は、少なくともエステル交換する際の一時期に反応系に存在しておれば良く、その添加時期は任意であり、エステル交換して重縮合を行なう直前又は途中に添加することができる。

【0038】

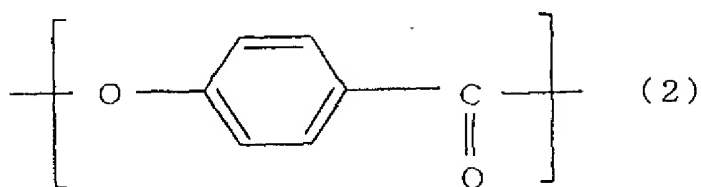
上記のエステル交換による重合反応においてエステル化及び重合速度を増加させる目的で、必要に応じて、触媒を使用することができる。このような触媒としては、酸化ゲルマニウムのようなゲルマニウム化合物、蔞酸第一スズ、酢酸第一スズ、ジアルキルスズ酸化物、ジアリールスズ酸化物のようなスズ化合物、二酸化チタン、チタンアルコキシド、アルコキシチタンケイ酸類のようなチタン化合物、三酸化アンチモンのようなアンチモン化合物、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛、酢酸第一鉄のような有機酸の金属塩、トリフッ化ホウ素や、塩化アルミニウムのようなルイス酸類、アミン類、アミド類、塩酸、硫酸などの無機酸などを挙げることができる。

【0039】

上記のようにして調製される本発明の液晶性ポリエステルは、光学的異方性を有する熔融相を形成する芳香族環骨格からなるものであり、耐熱性及び耐衝撃をバランス良く有するように、次の式(2)で表される繰返し単位を少なくとも30モル%含むことが好ましい。また液晶性ポリエステルの平均分子量は、特に限定されないが重量平均分子量で10000～50000の範囲のものが好ましい。

【0040】

【化2】



【0041】

また上記のようにして調製される本発明の液晶性ポリエステルは、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールに基づく繰り返し単位の組み合わせが、次の（a）～（f）のものが好ましい。

（a）：上記（A 2）に基づく構造単位と、上記（B 3）に基づく構造単位、又は上記（B 3）及び（B 1）の混合物に基づく構造単位と、上記（C 1）に基づく構造単位との組み合わせ、

（b）：上記（a）の構造単位の組み合わせのものにおいて、上記（C 1）に基づく構造単位の一部または全部を上記（C 2）に基づく構造単位に置き換えたもの、

（c）：上記（a）の構造単位の組み合わせのものにおいて、上記（C 1）に基づく構造単位の一部または全部を上記（C 4）に基づく構造単位に置き換えたもの、

（d）：上記（a）の構造単位の組み合わせのものにおいて、上記（B 3）に基づく構造単位の一部または全部を上記（B 2）に基づく構造単位に置き換えたもの、

（e）：上記（a）の構造単位の組み合わせのものにおいて、上記（B 3）に基づく構造単位の一部または全部を上記（B 1）及び（B 2）の混合物に基づく構造単位に置き換えたもの、

（f）：上記（a）の構造単位の組み合わせのものにおいて、上記（A 2）に基づく構造単位の一部または全部を上記（A 1）に基づく構造単位に置き換えたもの。

【0042】

上記の（a）～（e）のなかでも、液晶性ポリエステルは、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸（A 2）に由来する繰り返し構造単位30～80mol%、芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位35～10mol%、および芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位35～10mol%からなるものが好ましい。各構造単位がこれらの範囲で含有されていることによって、液晶性樹脂としての優れた特性を有する液晶性ポリエステルを得ることができるものである。

【0043】

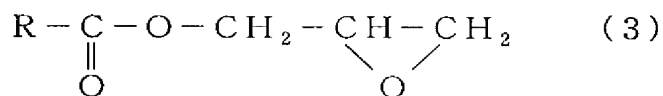
次に、エポキシ基含有エチレン化合物について説明する。本発明で用いるエポキシ基含有エチレン共重合体は、エポキシ基含有エチレン共重合体を配合することによる成形体の耐熱性低下や靱性低下を防いで、高い耐熱性や靱性を得るために、分子中にエチレン単位を80～95質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位と不飽和グリシジルエーテル単位の少なくとも一方を5～15質量%含むものが好ましい。エポキシ基含有エチレン共重合体中のエチレン単位が80質量%未満であると、耐熱性や靱性の低下を防ぐ効果を十分に得ることができない。また液晶性ポリエステルにエポキシ基含有エチレン共重合体を配合して後述のように金属層の密着性を高めるためには、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位と不飽和グリシジルエーテル単位の少なくとも一方が5質量%以上含有されている必要がある。これらの単位の他に、必要に応じてエチレン系不飽和エステル単位を含むことができ、エチレン系不飽和エステル単位は50質量%以下であることが好ましい。

【0044】

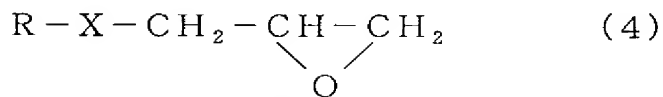
上記の不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位あるいは不飽和グリシジルエーテル単位を与える化合物は、次の式（3）、式（4）で表されるものである。

【0045】

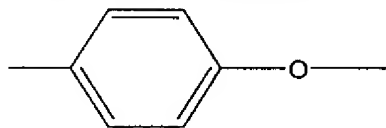
【化 3】



(Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～13の炭化水素基である)



(Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～13の炭化水素基であり、Xは
 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、又は



である)

【0046】

具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルのエーテル等を例示することができる。

【0047】

また、エポキシ基含有エチレン共重合体として、エチレン、不飽和カルボン酸グリシジルエステル又は不飽和グリシジルエーテル以外にエチレン系不飽和エステルが含まれる3元系以上の多元系共重合体を使用する場合、エチレン系不飽和エステル化合物としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のカルボン酸ビニルエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル等を挙げることができる。これらのなかでも特に酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

【0048】

そしてエポキシ基含有エチレン共重合体は、通常、エチレン単位を与える化合物と、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位あるいは不飽和グリシジルエーテル単位を与える化合物と、及び必要に応じてエチレン系不飽和エステル単位を与える化合物を、ラジカル発生剤の存在下、500～4000気圧、100～300℃の条件で、適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または不存在下に共重合させる方法により製造することができるものである。

【0049】

本発明に使用されるエポキシ基含有エチレン共重合体として具体的には、例えばエチレン単位とグリシジルメタクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびグリシジルメチルアクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびグリシジルのエチルアクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位および酢酸ビニル単位からなる共重合体などを挙げることができ、これらの中でもエチレン単位とグリシジルメタクリレート単位からなる共重合体が最も好ましい。

またエポキシ基含有エチレン共重合体は、そのメルトインデックス(MFR: JIS K 7210、測定条件190℃、2.16kg荷重)が0.5～100g/10分の範囲であることが好ましく、より好ましくは2～50g/10分である。メルトインデックスはこの範囲外であってもよいが、メルトインデックスが100g/10分を超えると、液晶性ポリエステルと混合した樹脂組成物を成形して得られる樹脂基板の機械物性が低下するおそれがあるので好ましくなく、逆に0.5g/10分未満の場合には液晶ポリエステルとの相溶性が劣るので好ましくない。

【0050】

そして本発明において、液晶性ポリエステルにエポキシ基含有スチレン共重合体を配合することによって樹脂組成物を調製することができるものであり、この樹脂組成物を成形することによって、電気絶縁性の成形体を得ることができるものである。エポキシ基含有エチレン共重合体は反応性の高い官能基を持つので、後述のプラズマ処理によって活性化され易い。従って、液晶性ポリエステルにエポキシ基含有スチレン共重合体を配合した樹脂組成物を成形して得た成形体をプラズマ処理することによって、成形体の表面を活性化して、成形体に対する金属層の密着性を高く得ることができるものである。

【0051】

ここで、液晶性ポリエステルに対するエポキシ基含有エチレン共重合体の配合量は、液晶性ポリエステルやエポキシ基含有エチレン共重合体の種類などに応じて変動するが、液晶性ポリエステル100質量部に対してエポキシ基含有エチレン共重合体を10～25質量部の範囲に設定するのが好ましい。エポキシ基含有エチレン共重合体が10質量部未満であると、成形体に対する金属層の密着性を高める効果を十分に得られないおそれがあり、逆に25質量部を超えると、成形体の耐熱性が大きく低下するおそれがあると共に、樹脂組成物の流動性が極端に低下して所望の形状の成形体に成形することができないおそれがある。

【0052】

また、樹脂組成物に無機フィラーを配合することによって、成形体に無機フィラーを含有させることができる。無機フィラーとしては特に限定されるものではない。

【0053】

そして、上記のように成形して得られた成形体に熱処理を行なう。熱処理は液晶性ポリエステルの流動開始温度より低い温度で行なうものであり、熱処理温度は液晶性ポリエステルの流動開始温度より20～120℃低い温度であることが好ましい。ここで、流動開始温度は、内径1mm、長さ10mmのノズルをもつ毛細管レオメータを用い、100kgf/cm²（980N/cm²）の荷重下において、4℃/分の昇温速度で加熱溶融体をノズルから押し出す時に、溶融粘度が48000ポイズを示す温度を意味する。（関連規格はJISK6719-1977）

この熱処理は残留酸素濃度が1%以下（特に0.5%以下）の窒素ガスなど不活性ガス雰囲気で行なうのが好ましく、加熱処理の時間は1～4時間程度が好ましい。このように、成形体を流動開始温度よりも20～120℃低い温度で熱処理を行なうことによって、成形体の誘電正接を低下させることができ、高周波特性等の電気特性を高めることができるものであり、さらに耐熱性も向上することができるものである。またこのように成形体の誘電正接を低下させることができる他に、成形体の金属層との密着性を一層高めることができ、特に成形体の熱膨張率を低減できるので、熱負荷後の金属層の密着力の安定化がより高まるものである。熱処理の温度が液晶性ポリエステルの流動開始温度から120℃を引いた温度より低いと、熱処理による効果を十分に得ることができず、また熱処理の温度が液晶性ポリエステルの流動開始温度から20℃を引いた温度より高いと、熱処理の際に成形体に反り等の変形が発生するおそれがある。

【0054】

本発明に係る成形体は、上記のように液晶性ポリエステルの成形して得られるものであり、液晶性ポリエステルが有する耐熱性、耐薬品性、低線膨張率、難燃性、機械的強度、制振性、弾性率等の優れた特性を有しており、しかも熱処理によって誘電正接が低下し高周波特性等にも優れている。従って本発明に係る成形体は、これらの特性を活かした用途に使用することができるものであり、例えば電波のアンテナ、導波管などに使用することができるものである。

【0055】

また本発明に係る成形体はこれらの特性に優れる他に、エポキシ基含有エチレン共重合体の含有や熱処理によって金属層との密着性に優れている。従って成形体を絶縁基板としてその表面に金属層を形成し、金属層にパターンニングを施して回路形成することによって、回路密着性に優れた成形回路基板として使用することができるものである。

【0056】

成形体の表面に金属層を形成するにあたっては、まず成形体の表面をプラズマ処理し、成形体の表面を化学的に活性化させる。プラズマ処理は、チャンバー内に一對の電極を対向配置し、一方の電極に高周波電源を接続すると共に他方の電極を接地して構成したプラズマ処理装置を用いて行なうことができる。そして成形体の表面をプラズマ処理するにあたっては、成形体を電極間において一方の電極の上にセットし、チャンバー内を真空引きして 10^{-4} Pa程度に減圧した後、チャンバー内に N_2 や NH_3 等の化学的反応が活性なガスを導入して流通させると共に、チャンバー内のガス圧を8～15 Paに制御し、次に高周波電源によって電極間に高周波電圧(RF: 13.56 MHz)を10～100秒程度印加する。このとき、電極間の高周波グロー放電による気体放電現象によって、チャンバー内の活性ガスが励起され、陽イオンやラジカル等のプラズマが発生し、陽イオンやラジカル等がチャンバー内に形成される。そしてこれらの陽イオンやラジカルが成形体の表面に衝突することによって、成形体の表面を活性化することができるものであり、成形体とその表面に被覆される金属層との密着性を高めることができるものである。特に陽イオンが成形体に誘引衝突すると、成形体の表面に金属と結合し易い窒素極性基や酸素極性基が導入されるので、金属層との密着性がより向上するものである。

【0057】

プラズマ処理条件は上記のものに限定されるものではなく、成形体の表面がプラズマ処理で過度に粗面化されない範囲で、任意に設定して行なうことができる。またプラズマの種類も特に限定されるものではないが、窒素プラズマ処理が好ましい。窒素プラズマでは、酸素プラズマ処理の場合のような、樹脂のエステル結合が切断されて炭酸ガスを脱離することが少ないので、成形体の表層部の強度低下を抑制することができ、金属層の密着性が低下することを防ぐことができるものである。

【0058】

そして上記のように成形体をプラズマ処理した後、スパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティングなどから選ばれる物理蒸着法(PVD法)により、成形体の表面に金属層を形成する。ここで、上記のように成形体をチャンバー内でプラズマ処理した後、このチャンバー内を大気開放することなく、スパッタリングや真空蒸着やイオンプレーティングなどを連続プロセスで行なうのが好ましい。金属層を形成する金属としては、銅、ニッケル、金、アルミニウム、チタン、モリブデン、クロム、タンゲステン、スズ、鉛、黄銅、ニクロムなどの単体、あるいは合金を用いることができる。

【0059】

スパッタリングとしては、例えばDCスパッタ方式を適用することができる。すなわち、まずチャンバー内に成形体を配置した後、真空ポンプによりチャンバー内の圧力が 10^{-4} Pa以下になるまで真空引きし、この状態でチャンバー内にアルゴン等の不活性ガスを0.1 Paのガス圧になるように導入する。さらに500 Vの直流電圧を印加することによって、銅ターゲットをボンバードし、200～500 nm程度の膜厚の銅などの金属層を成形体の表面に形成することができるものである。

【0060】

また真空蒸着としては、例えば電子線加熱式真空蒸着方式を適用することができる。すなわちまず真空ポンプによりチャンバー内の圧力が 10^{-4} Pa以下になるまで真空引きを行なった後、400～800 mAの電子流を発生させ、この電子流をるつぼの中の蒸着材料に衝突させて加熱すると蒸着材料が蒸発し、200 nm程度の膜厚の銅などの金属層を成形体の表面に形成することができる。

【0061】

さらにイオンプレーティングで金属層を形成するにあたっては、例えば、まずチャンバー内の圧力を 10^{-4} Pa以下になるまで真空引きを行ない、上記の真空蒸着の条件で蒸着材料を蒸発させると共に、成形体とるつぼの間に設けた誘導アンテナ部にアルゴン等の不活性ガスを導入し、ガス圧を0.05～0.1 Paとなるようにしてプラズマを発生させ、そして誘導アンテナに13.56 MHzの高周波で500 Wのパワーを印加すると共

に、成形体を載せている電極に所望のバイアス電圧になるように高周波を印加することによって、200～500 nm程度の膜厚の銅などの金属層を成形体の表面に形成することができるものである。

【0062】

上記のようにして物理蒸着法で成形体の表面に金属層を形成するにあたって、成形体の表面は上記のようにプラズマ処理によって化学的に活性化されており、成形体の表面に対する金属層の密着性を高く得ることができるものである。成形体の表面に物理蒸着法で金属層を形成するにあたって、プラズマ処理を行なわないで金属層によって回路形成することができる程度の密着力を得ることは困難であり、また液晶性ポリエステルからなる成形体は単にプラズマ処理を行なっただけでは、回路形成することができる程度の密着力を得ることは困難である。そして本発明では、液晶性ポリエステルにエポキシ基含有エチレン共重合体を混合した樹脂組成物を成形した成形体を用い、この成形体を熱処理した後にプラズマ処理することによって、成形体の表面を活性化することができ、回路形成をすることができる程度の十分な密着力を得ることが可能になるのである。

【0063】

次に回路形成について説明する。まず上記のように成形体の表面に通常200～500 nm程度の厚みで銅などの金属層を形成し、そしてこの金属層で回路パターン形成をすることによって、成形回路基板として仕上げるることができるものである。ここで、成形体を三次元立体表面を有するように形成し、この立体表面に金属層を形成した後に回路パターン形成することによって、MID等の立体回路基板として仕上げるることができるものである。回路パターン形成は例えばレーザー法によって行うことができる。すなわち、回路形成部分と回路非形成部分との境界に沿って金属層にレーザー光を照射し、この境界部分の金属層を除去することによって、回路形成部分の金属層を回路パターンとして、金属層の他の部分から分離する。次に、この回路形成部分の金属層に通電して銅などの電解メッキを施して厚付けし、5～20 μ m程度の厚みの導電層にする。次にソフトエッチング処理をして、回路非形成部分に残る金属層を除去すると共に、電解メッキを施した回路形成部分は残存させることによって、所望のパターン形状の回路を形成した成形回路基板を得ることができるものである。この回路の表面には、さらにニッケルメッキや金メッキ等の導電層を数 μ m程度の厚みで設けるようにしてもよい。

【実施例】

【0064】

次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0065】

（液晶性ポリエステルの合成例1）

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、p-ヒドロキシ安息香酸を911 g（6.6モル）、4,4'-ジヒドロキシビフェニルを409 g（2.2モル）、テレフタル酸を274 g（1.65モル）、イソフタル酸を91 g（0.55モル）及び無水酢酸を1235 g（12.1モル）、さらに1-メチルイミダゾールを0.17 g、それぞれ仕込んだ。そして反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で15分かけて150℃まで昇温し、温度を保持して3時間還流させた。

【0066】

次に、さらに1-メチルイミダゾール1.69 gを加え、留出する副生酢酸、未反応の無水酢酸を留去しながら2時間50分かけて320℃まで昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了とみなし、内容物を取り出した。内容物から得られた固形分を室温まで冷却し、粗粉碎機で粉碎後、窒素雰囲気下、室温から250℃まで1時間かけて昇温し、250℃から288℃まで5時間かけて昇温し、288℃で3時間保持し、固相で重合反応を進め、液晶性ポリエステルの得た。この合成例1の液晶ポリエステルの流動開始温度をフローテスター（島津製作所社製、「CFT-500型」）を用いて測定したところ、320℃であった。

【0067】

(液晶性ポリエステル合成例2)

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸を752.72g(4.00モル)、ヒドロキノン220.22g(2.00モル)、2,6-ナフタレンジカルボン酸432.38g(2.00モル)、無水酢酸986.19(9.2モル)を仕込み、さらに触媒として1-メチルイミダゾール0.143gを添加し、室温で15分間攪拌した後、攪拌しながら昇温した。内温が145℃となったところで、同温度を保持したまま1時間攪拌した。

【0068】

次に、留出する副生酢酸、未反応の無水酢酸を留去しながら、145℃から310℃まで3時間かけて昇温した。その後、1-メチルイミダゾール1.427gをさらに加えたのち、同温度で30分保温して芳香族ポリエステルを得た。得られた芳香族ポリエステルを室温に冷却し、粉碎機で粉碎して、芳香族ポリエステルの粉末(粒子径は約0.1mm~約1mm)を得た。

【0069】

上記で得た粉末を25℃から250℃まで1時間かけて昇温したのち、同温度から320℃まで5時間かけて昇温し、次いで同温度で3時間保温して固相重合させた。その後、固相重合した後の粉末を冷却し、冷却後の粉末(芳香族ポリエステル)をフローテスター(島津製作所社製、「CF T-500型」)を用いて、流動開始温度を測定したところ、333℃であった。

【0070】

また、エポキシ基含有エチレン共重合体として、以下の住友化学工業株式会社製「ボンドファースト(登録商標)」シリーズを使用した。なおMFR(メルトフローレート)はJIS-K7210に準拠し、190℃、2160g荷重の条件下で測定した値を示す。

(ボンドファースト(登録商標)BF-E)

エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体(グリシジルメタクリレート含有量12質量%:MFR=3g/10分)

(ボンドファースト(登録商標)BF-2C)

エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体(グリシジルメタクリレート含有量6質量%:MFR=3g/10分)

(ボンドファースト(登録商標)BF-7M)

エチレン-グリシジルメタクリレート-アクリル酸メチル共重合体(グリシジルメタクリレート含有量6質量%、アクリル酸メチル含有量30質量%:MFR=9g/10分)

(ボンドファースト(登録商標)BF-2B)

エチレン-グリシジルメタクリレート-アクリル酸メチル共重合体(グリシジルメタクリレート含有量12質量%、酢酸ビニル5質量%:MFR=3g/10分)

(実施例1)

合成例1で得た液晶性ポリエステル100質量部に、エポキシ基含有エチレン共重合体(ボンドファースト(登録商標)BF-E)10質量部を混合し、さらに無機フィラーとしてチタン酸バリウム(富士チタン社製「NPO-S」:平均粒径2.1μm)を100質量部混合して樹脂組成物を調製した。そしてこの樹脂組成物を用い、2軸押出機(池貝鉄工(株)「PCM-30」)によって340℃で造粒した。得られたペレットを日精樹脂工業(株)製射出成形機「PS40E5ASE」を用いて、シリンダー温度350℃、金型温度130℃で射出成形し、40mm×30mm×厚さ1mmの成形体を得た。

【0071】

そしてこの成形体を、窒素雰囲気中で、300℃で3時間加熱処理した。次に、この成形体の表面をプラズマ処理し、さらにDCマグネトロンスパッタリング装置を使って金属層を形成した。すなわち、まず成形体をプラズマ処理装置のチャンバー内にセットし、チャンバー内を真空引きして10⁻⁴Pa程度に減圧した後、チャンバー内に活性ガスとしてN₂を導入して流通させると共に、チャンバー内のガス圧を10Paに制御し、この後

、電極間にパワー300Wの高周波電圧（RF：13.56MHz）を30秒間印加することによって、プラズマ処理を行った。さらに、チャンバー内の圧力が 10^{-4} Pa以下になるまで真空引きし、この状態でチャンバー内にアルゴンガスを0.1Paのガス圧になるように導入した後、更に500Vの直流電圧を印加することによって、銅ターゲットをボンバードし、成形体の表面に400nmの膜厚の銅の金属膜を形成した。

【0072】

この後、レーザ照射により金属層に幅5mmの剥離強度試験用パターンを施し、銅の金属膜の表面に電解メッキで銅メッキを施すことによって、厚み15 μ mの剥離強度試験用パターン回路を形成した。

【0073】

（実施例2～4）

合成例1で得た液晶性ポリエステル100質量部に対する、エポキシ基含有エチレン共重合体（ボンドファースト（登録商標）BF-E）の配合部数を表1のように設定する他は、実施例1と同様にして樹脂組成物を調製した。あとは実施例1と同様にして成形体の成形、加熱処理、金属層の形成、剥離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

【0074】

（比較例1）

エポキシ基含有エチレン共重合体を配合しない樹脂組成物を用い、あとは実施例1と同様にして成形体を成形した。そして成形体を加熱処理しないようにした他は、実施例1と同様にして金属層の形成、剥離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

【0075】

（比較例2）

実施例1と同じ組成で樹脂組成物を作製し、この樹脂組成物を用いて実施例1と同様にして成形体を成形した。そして成形体を加熱処理しないようにした他は、実施例1と同様にして金属層の形成、剥離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

【0076】

（比較例3）

実施例4と同じ組成で樹脂組成物を作製し、この樹脂組成物を用いて実施例1と同様にして成形体を成形した。そして成形体を加熱処理しないようにした他は、実施例1と同様にして金属層の形成、剥離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

【0077】

上記の実施例1～4及び比較例1～3について、成形体の誘電正接（ $\tan\delta$ ）及び金属回路のピール強度を測定した。すなわち、成形体の誘電正接については、RFインピーダンス／マテリアルアナライザ（HP 4291A）を用いて、RF I-V法によりインピーダンスを測定し、これより誘電正接を求めた。この誘電正接は1GHzにおける測定値である。またピール強度は、剥離強度試験用パターン回路について、万能試験機（島津製作所製「EG Test」）を用いて測定を行ない、単位幅あたりのピール強度（90度ピール強度）を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0078】

【表 1】

(配合量は質量部)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
液晶性ポリエステル (流動開始温度320℃)	合成例 1 1 0 0	←	←	←	←	←	←
エポキシ基含有エチレン共重合体	BF-E 1 0	← 1 6	← 2 0	← 2 4	—	BF-E 1 0	← 2 4
無機フィラー	NP0-S 1 0 0	←	←	←	←	←	←
加熱処理雰囲気	N ₂	←	←	←	—	—	—
加熱処理温度 (℃)	300℃-3h	←	←	←	—	—	—
t a n δ (×10 ⁻³)	3. 9 7	3. 8 8	3. 8 0	3. 7 4	4. 5 0	5. 1 4	6. 2 3
ピール強度 (N/mm)	0. 3 5	0. 3 7	0. 4 0	0. 4 1	0. 2 9	0. 3 1	0. 3 5

【0079】

表1にみられるように、エポキシ基含有エチレン共重合体を配合しない液晶性ポリエステルを成形した比較例1の成形体の回路密着性は低いが、実施例1～4のように液晶性ポリエステルにエポキシ基含有エチレン共重合体を配合することによって、回路密着性が向上することが確認される。また成形体を熱処理しない比較例1～3のものに対して、成形体を熱処理した実施例1～4のものは、誘電正接が低くなっており、熱処理による誘電正接低下の効果が確認された。しかも熱処理をすることによって回路密着性も向上していることが確認される。特に、比較例1～3ではエポキシ基含有エチレン共重合体の配合とともに誘電正接が高くなっているが、実施例1～4のように熱処理を行なうことによって、エポキシ基含有エチレン共重合体の配合量を増加するに従って逆に誘電正接が低下するという注目すべき結果が得られるものであった。

【0080】

(実施例5)

合成例1で得た液晶性ポリエステル100質量部に、エポキシ基含有エチレン共重合体(ボンドファースト(登録商標)BF-E)15質量部を混合し、さらに無機フィラーとしてミルドガラス繊維(MGF:セントラガラス(株)製「EFH-7501」:繊維径10μm、アスペクト比10)を67質量部混合して樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を用い、あとは実施例1と同様にして成形体の成形、成形体の加熱処理、金属層の形成、剥離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

【0081】

(実施例6～8)

エポキシ基含有エチレン共重合体として表2に示すものを用いるようにした他は実施例5と同様にして樹脂組成物を調製した。あとは実施例1と同様にして成形体の成形、成形体の加熱処理、金属層の形成、剥離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

【0082】

上記の実施例5～8について、上記と同様に成形体の1GHzにおける誘電正接(tanδ)、剥離強度試験用パターン回路のピール強度、及び成形体の荷重たわみ温度(DTUL)を測定した。また成形体の荷重たわみ温度(DTUL)の測定は、ASTM D648に準拠して行ない、1.82MPaでの熱変形温度を求めた。結果を表2に示す。

【0083】

【表 2】

(配合量は質量部)

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
液晶性ポリエステル (流動開始温度320℃)	合成例 1 1 0 0	←	←	←
エポキシ基含有エチレン共重合体	BF-E 1 5	BF-2C ←	BF-7M ←	BF-2B ←
無機フィラー	MGF 6 7	←	←	←
加熱処理雰囲気	N ₂	←	←	←
加熱処理温度 (℃)	300℃-3h	←	←	←
t a n δ (×10 ⁻³)	5. 5 6	4. 8 1	10. 7 5	5. 1 0
ピール強度 (N/mm)	0. 4 0	0. 4 1	0. 4 0	0. 3 8
DTUL (℃)	2 5 9. 6	2 6 6. 0	2 3 2. 0	2 5 5. 4

【0084】

表2にみられるように、エポキシ基含有エチレン共重合体として分子中のエチレン単位の含有率が低いものを用いた実施例7に対して、分子中のエチレン単位の含有率が80%以上のエポキシ基含有エチレン共重合体を用いた実施例5、実施例6、実施例8のものは、成形体のt a n δが低く、さらにDTULが高くて耐熱性が高いものであった。

【0085】

(実施例9)

合成例2で得た液晶性ポリエステル100質量部に、エポキシ基含有エチレン共重合体(ボンドファースト(登録商標)BF-E)10質量部を混合し、さらに無機フィラーとしてチタン酸ストロンチウム(富士チタン社製「ST-1」：平均粒径1.1μm)を200質量部混合して樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を用い、あとは実施例1と同様にして成形体の成形、成形体の加熱処理、金属層の形成、剥離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

【0086】

(実施例10)

合成例1で得た液晶性ポリエステル100質量部に、エポキシ基含有エチレン共重合体(ボンドファースト(登録商標)BF-E)10質量部を混合し、さらに無機フィラーとして実施例9と同じチタン酸ストロンチウム(ST-1)を200質量部混合して樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を用い、あとは実施例1と同様にして成形体の成形、成形体の加熱処理、金属層の形成、剥離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

【0087】

(比較例4)

実施例9と同じ組成で樹脂組成物を作製し、この樹脂組成物を用いて実施例1と同様にして成形体を成形した。そして成形体を加熱処理しないようにした他は、実施例1と同様にして金属層の形成、剥離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

【0088】

(比較例5)

実施例10と同じ組成で樹脂組成物を作製し、この樹脂組成物を用いて実施例1と同様にして成形体を成形した。そして成形体を加熱処理しないようにした他は、実施例1と同様にして金属層の形成、剥離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

【0089】

上記の実施例9、10及び比較例4、5について、上記と同様に成形体の1GHzにお

ける誘電正接（ $\tan \delta$ ）、剝離強度試験用パターン回路のピール強度を測定した。結果を表3に示す。

【0090】

【表3】

(配合量は質量部)

	実施例9	実施例10	比較例4	比較例5
液晶性ポリエステル	合成例2 100	合成例1 100	合成例2 100	合成例1 100
エポキシ基含有エチレン共重合体	BF-E 10	←	←	←
無機フィラー	ST-1 200	←	←	←
加熱処理雰囲気	N ₂	←	—	—
加熱処理温度(℃)	300℃-3h	←	—	—
$\tan \delta (\times 10^{-3})$	4.74	7.17	5.41	7.30
ピール強度(N/mm)	0.35	0.33	0.20	0.22

(合成例1の流動開始温度320℃、合成例2の流動開始温度333℃)

【0091】

表3にみられるように、合成例2の液晶性ポリエステルを用いた実施例9のものは、合成例1の液晶性ポリエステルを用いた実施例10のものよりも、成形体の誘電正接を低くすることができることが確認される。

【0092】

(実施例11)

合成例1で得た液晶性ポリエステル100質量部に、エポキシ基含有エチレン共重合体（ボンドファースト（登録商標）BF-E）10質量部を混合し、さらに無機フィラーとして実施例5と同じミルドガラス繊維（MGF）を67質量部混合して樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして成形体を作製した。

【0093】

そしてこの成形体を、窒素雰囲気中で、300℃で3時間加熱処理した。次に、実施例1と同様にして、この成形体をプラズマ処理した後、金属層を形成し、剝離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

【0094】

(実施例12～14)

実施例11と同様にして成形体を作製し、この成形体を、窒素雰囲気中で、表5に示す温度で3時間加熱処理した。あとは、実施例1と同様にして、この成形体をプラズマ処理した後、金属層を形成し、剝離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

【0095】

(比較例6)

実施例11と同様にして成形体を作製し、この成形体を加熱処理しないで、あとは実施例1と同様にして、成形体をプラズマ処理した後、金属層を形成し、剝離強度試験用パターン回路の形成を行なった。

【0096】

上記の実施例11～14及び比較例6について、上記と同様に剝離強度試験用パターン回路のピール強度（90度ピール強度）、成形体の1GHzにおける誘電正接（ $\tan \delta$ ）、成形体のDTUL、成形体のはんだ耐熱温度を測定した。はんだ耐熱温度の測定は、試料をはんだ浴に60秒間浸漬したときに、変形を生じるはんだ浴の限界温度を計測する

ことによって行ない、これをはんだ耐熱温度とした。これらの結果を表4に示す。

【0097】

【表4】

(配合量は質量部)

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例6
液晶性ポリエステル (流動開始温度320℃)	合成例1 100	←	←	←	←
エポキシ基含有エチレン共重合体	BF-E 10	←	←	←	←
無機フィラー	MGF 67	←	←	←	←
熱処理雰囲気	N ₂	←	←	←	—
熱処理条件	300℃-3h	260℃-3h	240℃-3h	200℃-3h	—
ピール強度 (N/mm)	0.53	0.49	0.45	0.43	0.42
tanδ (×10 ⁻³)	5.13	5.22	5.46	6.00	6.73
DTUL (℃)	>300	290	278	265.5	259.6
はんだ耐熱温度 (℃)	330	310	310	310	300

【0098】

表4にみられるように、熱処理を行わない比較例6に比べて、加熱処理を行なった実施例11～14のものは、誘電正接(tanδ)が小さくなって高周波特性が向上し、また回路密着性が向上することが確認され、さらに耐熱性も向上することが確認される。そして実施例11～14にみられるように、加熱処理の温度が高くなるに従って、回路密着性が向上すると共に誘電正接(tanδ)を下げることもできることが確認される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 誘電正接が低く、しかも表面に金属層を形成するにあたって密着性に優れた成形体を提供する。

【解決手段】 液晶性ポリエステルとエポキシ基含有エチレン共重合体を含有する樹脂組成物を成形して成形体を作製する。そしてこの成形体には、液晶性ポリエステルの流動開始温度よりも低い温度で熱処理が施されている。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 3 2

19900830

新規登録

5 9 1 2 1 8 1 9 0

大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地

松下電工株式会社

0 0 0 0 0 2 0 9 3

19900828

新規登録

5 9 9 0 3 8 7 8 7

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

住友化学工業株式会社

0 0 0 0 0 2 0 9 3

20041001

名称変更

5 9 9 0 3 8 7 8 7

東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号

住友化学株式会社